

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10203826  
PUBLICATION DATE : 04-08-98

APPLICATION DATE : 22-01-97  
APPLICATION NUMBER : 09009744

APPLICANT : TOSOH CORP;

INVENTOR : YOSHIDA SETSUO;

INT.CL. : C01G 45/02 C01G 45/00 H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 4/50

TITLE : MANGANESE OXIDE, ITS PRODUCTION AND USE THEREOF

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce  $Mn_3O_4$ , hardly contaminated with impurities and having a large grain diameter and high filling properties, to provide a method for producing the  $Mn_3O_4$  and further to produce a lithium manganese compound oxide, available by using the resultant  $Mn_3O_4$  and having a large grain diameter and high filling properties.

SOLUTION: This method for producing  $Mn_3O_4$  having a BET specific surface area within the range of  $3-18m^2/g$  comprises reacting metallic manganese in an acidic solution at  $pH \leq 5.0$ . The resultant  $Mn_3O_4$  is then mixed with a lithium salt and the prepared mixture is subsequently baked to produce a lithium manganese compound oxide having a specific surface area within the range of  $1-3m^2/g$ .

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-203826

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G	45/02	C 0 1 G	45/02
	45/00		45/00
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02
	4/04		4/04
	4/50		4/50
			C
			A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-9744

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月22日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 吉田 節夫

山口県新南陽市長田町23番3号

(54) 【発明の名称】 マンガン酸化物及びその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【構成】本発明の目的は、不純物の混入が少なく、粒子径が大きく充填性が高い $Mn_3O_4$ 及び製造方法、さらにこの $Mn_3O_4$ を使用して得られ、粒子径が大きく充填性が高いリチウムマンガン複合酸化物を提供することにある。

【解決手段】BET比表面積が $3\sim 18\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にあることを特徴とする $Mn_3O_4$ 、及び $\text{pH}=5.0$ 以下の酸性溶液中で金属マンガンを反応させることを特徴とする $Mn_3O_4$ の製造方法、並びに、その $Mn_3O_4$ とリチウム塩を混合し、焼成して製造されることを特徴とし、比表面積が $1\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にあるリチウムマンガン複合酸化物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】BET比表面積が3～18m<sup>2</sup>/gの範囲にあることを特徴とするMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

【請求項2】請求項1に記載のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を製造する方法において、pH=5.0以下の酸性溶液中で金属マンガンを反応させることを特徴とするMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の製造方法。

【請求項3】請求項2に記載のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の製造方法において、当該酸性溶液のpHが0.1～5.0であることを特徴とするMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の製造方法。

【請求項4】請求項1に記載のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とリチウム塩を混合し、焼成して製造されることを特徴とし、比表面積が1～3m<sup>2</sup>/gの範囲内にあるリチウムマンガ複合酸化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及び製造方法並びにその用途に関するものである。さらに詳しくは不純物の混入が少なく、しかもBET比表面積が従来のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とは異なるMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及び製造方法に関するものであり、さらにこのMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を使用して得られ、BET比表面積が従来のリチウムマンガ複合酸化物とは異なるリチウムマンガ複合酸化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は高エネルギー密度、高出力であること、並びに時代のニーズである小型、軽量化に最適な新世代二次電池として期待されるエネルギーソースであり、ニッケル水素電池と共に近年急成長を遂げている。

【0003】リチウム二次電池の正極活物質材料としては、LiCoO<sub>2</sub>が一部実用化されているが資源的な制約並びにコストの面でLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或いはLiMnO<sub>2</sub>への転換が鋭意研究されている。

【0004】上述するような背景により、原料として酸化マンガンをを用いた研究が盛んに行われており、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>も例外ではない。

【0005】電池は充放電容量により評価されるため正極活物質の安定性並びに充填性が大きな要素となり、用いる原料中への不純物の混入、並びに用いる原料の充填性が最重要要素となる。

【0006】酸化マンガンの製法には幾多の方法が提案されている。例えば、マンガ塩水溶液にアルカリ溶液を添加し中和して水酸化マンガとした後、空気或いは酸化剤により酸化してMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とする方法がある。また、特開平2-296732号公報に記載されているようにアンモニウム或いはアミノ酸を含有する水中に金属マンガ粉末を分散させ、分散液中に形成された水酸化マンガを酸化してMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を得る方法等がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者の検討によると、上述する前者はマンガ塩水溶液を中和す

る製法であるため、得られるMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中へのマンガ塩並びにアルカリ成分の混入を回避できず純度の点で問題を残す。さらに、粒子径が小さいため充填性も低い。一方、後者の製法では高純度のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が得られるが、微粒子であるため充填性が低いものとなる。

【0008】従って、本発明の目的は、不純物の混入が少なく、粒子径が大きく充填性が高いMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及び製造方法、さらにこのMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を使用して得られ、粒子径が大きく充填性が高いリチウムマンガ複合酸化物を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、不純物の混入が少なく、且つ、BET比表面積が制御でき、粒子径が大きく充填性に富んだMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を得ることを目的に鋭意検討を行なった結果、酸性溶液中で金属マンガンを反応させることにより粒子の成長したMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が形成できること、さらには、該Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いてリチウム塩と混合、焼成して得たリチウムマンガ複合酸化物の充填性は向上することを確認し本発明を提案するに至った。この該複合酸化物をリチウム電池の正極活物質として適用すると放電容量が大きくなることが期待される。

【0010】本発明のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の充填性はタップ密度で評価した。そのタップ密度は一般的なタッピングマシンにより或る一定時間充填した時の密度である。また、本発明のリチウムマンガ複合酸化物の充填性は、粉体を一軸成型機を用いて任意の圧力で成型した成型体の密度により評価した。

【0011】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0012】

【作用】本発明の生成機構は、一般的な加水分解反応と基本的には同様であり、金属マンガが加水分解反応を受けると同時に水素発生反応を伴い溶解し、水溶液中では水酸化物が形成される。その後、形成された水酸化物が空気酸化されることによりMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成するものである。

【0013】得られるMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の粒子径は形成される水酸化物粒子径に支配されるものと推測され、水酸化物粒子は水酸化物になる反応速度に大きく作用されるものと推測される。

【0014】よって、水溶液中のpHを変化させて水酸化物となる初期反応速度を制御することにより粒子径が制御できるものである。ここで言う粒子径とは必ずしも一次粒子径のみを意味するものではなく凝集粒子態である二次粒子、三次粒子をも含有するため、本発明ではBET比表面積で評価を行うものとする。

【0015】BET比表面積と粒子径との相関性は、一般的論理に拠り粒子径の増大によりBET比表面積は低下するものとして判断するものである。

【0016】本発明は、pH=5以下の酸性溶液中で金属マンガンを反応させてなるものである。

【0017】水溶液のpHを強酸性とするとBET比表面積の低下したタップ密度の高い $Mn_3O_4$ が形成でき、pHを弱酸性とすると強酸性下で合成した $Mn_3O_4$ より比表面積の大きい $Mn_3O_4$ が形成される。

【0018】本発明の酸性溶液はpH=5から強酸性領域まで制限することなく適用することが出来る。

【0019】水溶液のpHを強酸性とすると比表面積の低下した $Mn_3O_4$ が形成でき、pHを弱酸性とするBET比表面積の増大した $Mn_3O_4$ が形成される。

【0020】水溶液中のpHを中性領域或いはアルカリ性領域として金属マンガンを投入した場合、水酸化物への反応速度が早く、水酸化物の核の形成が優先しBET比表面積の大きい生成物となり、該生成物を合成原料としてリチウムマンガ複合酸化物の合成を行った場合、成型体密度の低いリチウムマンガ複合酸化物となる。

【0021】水溶液のpHの調整は無機酸、有機酸の如何なる酸をも用いることができるが、通常は不純物の観点より低温の熱分解により除去できる酸、例えば、硝酸を用いることが好ましい。

【0022】本発明に用いられる金属マンガンはいかなる製法のもので適用できる。また、形状はフレーク、粗粉碎、粉体、微粉体等いかなる形状で供給することもできるが、通常は粉体を用いることが好ましい。

【0023】粉体物性としての粒度は特に制限されるものではないが、通常は200 $\mu m$ 以下の粒度の粉体を用いることが望ましい。

【0024】本発明の水溶液のpHは0.1~5とすることが好ましく、pH=1~3とすることが更に好ましい。

【0025】pHを0.1以下とするとBET比表面積は低下し、リチウム塩を添加して合成したリチウムマンガ複合酸化物の成型体密度は上昇して充填性の観点からは好ましいが、該複合酸化物を正極活物質として構成した電池の放電特性に幾分問題を残す。

【0026】得られた $Mn_3O_4$ はリチウム塩と混合、焼成してリチウムマンガ複合酸化物の合成がなされ、該複合酸化物はリチウム二次電池の正極活物質として用いられる。

【0027】用いられるリチウム塩は特に限定されるものではなく水溶性、非水溶性の如何なるリチウム塩が適用される。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】実施例1

容量が1,000 $cm^3$ のセパラブルフラスコに硝酸でpHを2.0に調整したイオン交換水を300 $cm^3$ 入れ恒温槽で95℃に保持させた状態で平均粒径100 $\mu m$ の金属マンガ85gを添加し、簡易的に攪拌を行った後、24時間放置した。反応終了後は茶褐色のほぼ乾

燥した軟凝集体が得られた。

【0030】得られた粉体のX線解析を図1に示す。JCPDS 24-0734と同一のピークパターンを示し、生成物が $Mn_3O_4$ であることが同定された。

【0031】 $LiMn_2O_4$ を合成するため、得られた $Mn_3O_4$ と硝酸リチウム( $LiNO_3$ )を用いてLi/Mnモル比が1:2となるように秤量し、乳鉢で混合した後、アルミナルツボに入れ一般的電気マッフル炉を用いて大気中、750℃で10時間焼成した。

【0032】得られた $Mn_3O_4$ のBET比表面積を測定し、タッピングマシンを使用し、1時間タッピングして密度を測定した。また、合成した $LiMn_2O_4$ のBET比表面積を測定し、一軸成型機を用いて成型圧2t/ $cm^2$ で成型し、成型体密度を測定した。

【0033】実施例2

水溶液のpHを4.0とした以外は実施例1と同一の条件で $Mn_3O_4$ の合成を行った。

【0034】得られた粉体はX線解析により $Mn_3O_4$ で有ることが確認できた。

【0035】この $Mn_3O_4$ のBET比表面積及びタップ密度を実施例1と同様に測定した。

【0036】該 $Mn_3O_4$ を用いて実施例1と同一の方法により $LiMn_2O_4$ を合成し、同一の方法でBET比表面積及び成型体密度の測定を行なった。

【0037】実施例3

水溶液のpHを塩酸を用いて3.0とした以外は実施例1と同一の条件で $Mn_3O_4$ の合成を行った。

【0038】得られた粉体はX線解析により $Mn_3O_4$ で有ることが確認できた。

【0039】この $Mn_3O_4$ のBET比表面積及びタップ密度を実施例1と同様に測定した。

【0040】該 $Mn_3O_4$ と炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )を用いて実施例1と同一の方法により $LiMn_2O_4$ を合成し、同一の方法でBET比表面積並びに成型体密度の測定を行なった。

【0041】比較例1

水溶液のpHを調整せずに供した以外は実施例1と同一の条件で $Mn_3O_4$ の合成を行った。この時の水溶液のpHは5.6であった。

【0042】得られた粉体はX線解析により $Mn_3O_4$ で有ることが確認できた。

【0043】この $Mn_3O_4$ のBET比表面積及びタップ密度を実施例1と同様に測定した。

【0044】該 $Mn_3O_4$ を用いて実施例1と同一の方法により $LiMn_2O_4$ を合成し、同一の方法でBET比表面積並びに成型体密度の測定を行なった。

【0045】比較例2

水溶液のpHを水酸化ナトリウムで10に調整した以外は実施例1と同一の条件で $Mn_3O_4$ の合成を行った。

【0046】得られた粉体はX線解析により $Mn_3O_4$ で

有ることが確認できた。

【0047】この $\text{Mn}_3\text{O}_4$ のBET比表面積及びタップ密度を実施例1と同様に測定した。

【0048】該 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ を用いて実施例3と同一の方法により $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を合成し、同一の方法でBET比表面積並びに成型体密度の測定を行なった。

【0049】実施例1～3及び比較例1～2で得られた $\text{Mn}_3\text{O}_4$ のBET比表面積及びタップ密度を以下の表1に示す。

【0050】

【表1】

	比表面積 (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	タップ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
実施例1	9.2	1.35
実施例2	11.8	1.28
実施例3	10.6	1.31
比較例1	20.6	1.15
比較例2	22.0	1.14

【0051】実施例1～3及び比較例1～2で合成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のBET比表面積及び成型体密度を以下の表2に示す。

【0052】

【表2】

	比表面積 (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	成型体密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
実施例1	1.9	2.8
実施例2	2.8	2.7
実施例3	2.5	2.8
比較例1	4.6	2.5
比較例2	4.8	2.4

【0053】

【発明の効果】以上述べてきた通り、本発明により、比表面積が制御され、タップ密度が高い $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が得られ、その $\text{Mn}_3\text{O}_4$ とリチウム塩と混合、焼成することにより比表面積が制御され、成型体密度が高いリチウムマンガン複合酸化物が得られた。この該複合酸化物をリチ

ウム電池の正極活物質として適用すると放電容量が大きくなることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成した $\text{Mn}_3\text{O}_4$ のX線回折図を示す図である。

(5)

特開平10-203826

【図1】

